

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 05-337164
 (43) Date of publication of application : 21.12.1993

(51) Int.CI. A61J 1/05

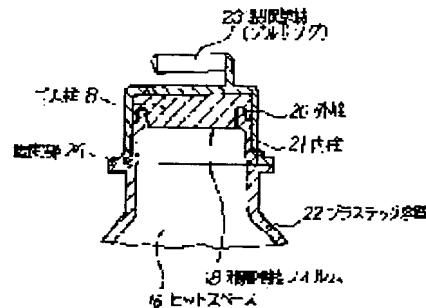
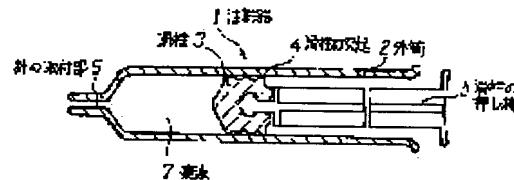
(21) Application number : 04-060245 (71) Applicant : DAIKYO SEIKO:KK
 (22) Date of filing : 17.03.1992 (72) Inventor : SUDOU MORIAKI
 KAWACHI EIJI

(54) PLUG BODY FOR MEDICINE

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a plug body for medicine excellent in hygiene with low cost by using a material containing a cyclic olefin compound and/or bridged polycyclic hydrocarbon compound as polymer components and a resin, synthetic rubber or the like having 130° C or more of softening point.

CONSTITUTION: A plug body for a medicine implement is formed by using a material containing a cyclic olefin compound and/or bridged polycyclic hydrocarbon compound as polymer components and a resin, synthetic rubber or the like having 130° C or more of softening point. For example, a sliding plug 3 is formed which is slid in an outer tube 2 of an injector by pushing a push rod 5 of the sliding plug. Also, a rubber plug 8, outer plug 20 and inner plug 21 to be mounted on a fixing part 24 of a plastic container 22 for infusion are formed. Thus, the plug body for medicine and medical implement inert to acid, alkali and medicine liquid can be manufactured with low cost.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.01.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3048736

[Date of registration] 24.03.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-337164

(43)公開日 平成5年(1993)12月21日

(51)Int.Cl.⁵
A 6 1 J 1/05

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

A 6 1 J 1/00 3 1 5 A

審査請求 未請求 請求項の数 8(全 15 頁)

(21)出願番号 特願平4-60245

(22)出願日 平成4年(1992)3月17日

(71)出願人 000149000

株式会社大協精工

東京都墨田区墨田3丁目38番2号

(72)発明者 須藤 盛皓

東京都墨田区墨田3丁目32番7号

(72)発明者 河内 英治

群馬県桐生市境野町5丁目378番3号

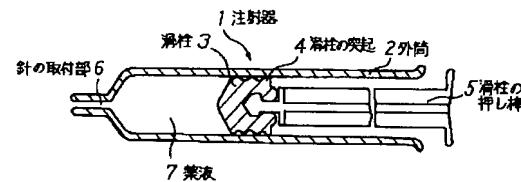
(74)代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

(54)【発明の名称】 医薬品用栓体

(57)【要約】

【目的】 日本薬局方、厚生省告示等に適合する新規な医薬品用栓体を提供する。

【構成】 環状オレフィン系化合物及び/又は架橋多環式炭化水素系化合物を重合体成分として含有し、且つ軟化点130°C以上の樹脂又は樹脂組成物と合成ゴムからなる材料、又はさらに架橋剤を含有する材料からなる医薬品用栓体。該材質の混合物、アロイ化物又は部分架橋物は極めて衛生性が高く、耐酸、耐アルカリ、耐薬品性を有した弾性ゴム体となり、日局その他の各種規格試験、特殊衛生試験に適合し、成形が容易で栓体の製造コストも安価である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 環状オレフィン系化合物及び／又は架橋多環式炭化水素系化合物を重合体成分として含有し且つ軟化点130°C以上の樹脂と合成ゴム類とを含有する材料からなる医薬品用栓体。

【請求項2】 環状オレフィン系化合物及び／又は架橋多環式炭化水素系化合物を重合体成分として含有し且つ軟化点130°C以上の樹脂、合成ゴム類及び架橋剤を含有する材料からなる医薬品用栓体。

【請求項3】 前記環状オレフィン系化合物及び／又は架橋多環式炭化水素系化合物を重合体成分とする軟化点130°C以上の樹脂と合成ゴム類との割合が重量比で3～50部対100部であることを特徴とする請求項1又は請求項2記載の医薬品用栓体。

【請求項4】 前記環状オレフィン系化合物が単環式オレフィン系化合物類及びこれらのアルキル誘導体、アクリレート誘導体から選ばれる1種以上であることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の医薬品用栓体。

【請求項5】 前記架橋多環式炭化水素系化合物が環内又は置換基に不飽和結合を1以上有してなることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の医薬品用栓体。

【請求項6】 前記環状オレフィン系化合物又は架橋多環式炭化水素系化合物を重合体成分とする樹脂が、低級オレフィン類、芳香族類又は低級オレフィン類もしくは芳香族のビニルモノマーを共重合体成分として含有することを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれかに記載の医薬品用栓体。

【請求項7】 前記環状オレフィン系化合物又は架橋多環式炭化水素系化合物を重合体成分とする樹脂がオレフィン系樹脂及び／又は合成ゴム類との混合物であることを特徴とする請求項1乃至請求項6のいずれかに記載の医薬品用栓体。

【請求項8】 前記環状オレフィン系化合物又は架橋多環式炭化水素系化合物を重合体成分とする樹脂が臭素価20以下であることを特徴とする請求項1乃至請求項7のいずれかに記載の医薬品用栓体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は医薬品用容器、医療用器具等の一部として用いられるゴム状弾性体からなる栓体に関し、日本薬局方、厚生省告示等において医療用器具規定に定められる試験法の規格値、基準に適する、或いは準ずる性質を要求される医薬品用栓体に関する。

【0002】

【従来の技術】 医薬品用容器、医療用器具等に付随するゴム状弾性体としては、天然ゴム(NR)、イソブレンゴム(IR)、イソブチレン・イソブレン共重合体(IR)、そのハロゲン化誘導体(BIIR, CII

R)、ポリブタジエン(BR)、熱可塑性エラストマー等が使用されている。即ち、熱可塑性エラストマー(ステレン-イソブレン又はブタジエンの共重合体並びにその水素添加物)を医薬品用器の栓とする技術(特開昭6

1-131746、特公平2-3493、特公平-2-4296、特公昭57-26782、特開昭59-28965号公報)、熱可塑性エラストマーとIIRのゴムを栓にする技術(特開昭59-28965号公報)、イソブレンユニット含量が20～80モル%のゴムを用いた医薬品用ゴム栓(特開平2-53843号公報)等がある。本発明者は医薬品・医療器具用ゴム製品を製造するために、IIRに超高分子量のポリエチレンを配合する技術(特開昭60-144346号公報)、次にIR, BR, SBRに超高分子量のポリエチレンを配合する技術(特開平1-178261号公報)を既に提案している。また、動的に部分架橋したプラスチック及び／又はゴムに水素添加した熱可塑性エラストマーを混合した医薬品用ゴム栓(特開平3-68363号公報)、さらに、熱可塑性樹脂フィルムを積層したゴム栓をプラスチックバック容器口に溶着した技術(特開平2-1275号公報)を提案した。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、当該産業分野において日進月歩する技術に対応し、上記した従来品よりも更に改良された医薬品用栓体を提供することを課題とするものであり、特に、日本薬局方等の公定書に記載している規格値に適合することは勿論のこと、ごく最近の新薬、抗生物質等の容器、用具にも対応でき、不安定な薬品、薬液に影響を与えることなく長期間その品質を保持することのできる栓体となるゴム弾性体を、経済的に供給することを目的としている。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は上記した課題を解決する手段として、環状オレフィン系化合物及び／又は架橋多環式炭化水素系化合物を重合体成分として含有し且つ軟化点130°C以上の樹脂と合成ゴム類とを含有する材料からなる医薬品用栓体を提供する。また、本発明は環状オレフィン系化合物及び／又は架橋多環式炭化水素系化合物を重合体成分として含有し且つ軟化点130°C以上の樹脂、合成ゴム類及び架橋剤をも含有する材料からなる医薬品用栓体をも提供する。上記本発明の材料において、前記環状オレフィン系化合物及び／又は架橋多環式炭化水素系化合物を重合体成分とする軟化点130°C以上の樹脂と合成ゴム類との割合が重量比で3～50部対100部であることが特に好ましい。本発明における前記環状オレフィン系化合物としては、単環式オレフィン系化合物類又はこれらのアルキル誘導体、アクリレート誘導体が特に好ましい。また、本発明における前記架橋多環式炭化水素系化合物としては、環内又はその置換基に不飽和結合を1以上有してなるものが特に好

40 50

ましい。本発明において、前記環状オレフィン系化合物又は架橋多環式炭化水素系化合物を重合体成分とする樹脂〔以下、単に「環状樹脂」とも称する〕が、低級オレフィン類、芳香族類又は低級オレフィン類もしくは芳香族のビニルモノマーを共重合体成分として含有するものであってもよく、またオレフィン系樹脂及び／又は合成ゴム類との混合物であってもよい。更に、本発明の環状樹脂は、臭素価が20以下であることが特に好ましい。

【0005】

【作用】近年、ナフサ分解等により得られるC₁、C₂各留分のモノマーの分離、精製技術及び、各モノマーの重合触媒等に関する新技術によって、特徴ある樹脂体が開発されつつあり、中でも、環状オレフィン系モノマー、特に架橋多環式炭化水素系モノマーなどの重合体に関して目ざましい進歩が見られる。本発明者らは、このような環状オレフィン系化合物や架橋多環式炭化水素系化合物を重合体成分とする樹脂が、耐アルカリ、耐酸、耐水、耐薬品性において優れ、耐熱、耐酸化性、高融点であり、透明性を有する非結晶体であること、さらに衛生的には日本薬局方の試験に適合し、從来この種分野における汎用樹脂とは異なる特性を有すること、医薬品用材料に用いて非常に優れた樹脂であることを見いだし、種々検討の結果、該樹脂と合成ゴム類との混合物、特に架橋成形体が医薬品用栓体として非常に優れることを見出し、本発明に到った。

【0006】本発明の医薬品用栓体材料とする環状樹脂の重合体成分とする化合物を更に詳細に説明する。まず、環状オレフィン系化合物類としては例えば、シクロペンタジエン(CPDと略記する)、

【化1】



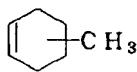
シクロペンテン、

【化2】



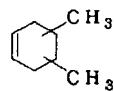
メチルーシクロヘキセン、

【化3】



ジメチルーシクロヘキセン

【化4】



シクロオクテン

【化5】



等の単環オレフィン系化合物及びこれらに例えればメチル基、エチル基等の低級アルキル基が1～3個置換してなる低級アルキル誘導体、アクリレート誘導体等を挙げることができる。

【0007】架橋多環式炭化水素系化合物類としては、二環式以上の架橋環式炭化水素化合物であって、特に架橋多環式オレフィン系化合物とその誘導体、あるいは架橋多環式飽和炭化水素化合物でその置換基に不飽和二重結合を有するものが特に好ましい。即ち、架橋多環式シクロアルケン系化合物類及びその低級アルキル誘導体、アリル誘導体、アラルキル誘導体、架橋多環式シクロアルカン系化合物のビニル誘導体、アリルオキシカルボキシ誘導体、(メタ)アクリルオキシ誘導体等が挙げられる。

【0008】更に具体的には、次のような化合物を挙げることができる。ビシクロ[2,2,1]-2-ヘプトエン、

【化6】



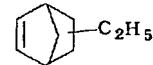
ビシクロ[2,2,1]-2,5-ヘプトジエン、

【化7】

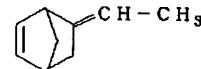


30 エチル-ビシクロ[2,2,1]-2-ヘプトエン、

【化8】

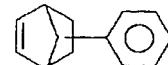
エチリデン-ビシクロ[2,2,1]-2-ヘプトエン
(エチリデン-2-ノルボルネンとも称する)、

【化9】



40 フェニル-ビシクロ[2,2,1]-2-ヘプト-2-エン、

【化10】

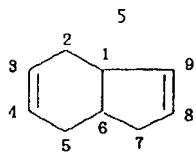


ジシクロ[4,3,0]-3,8-ノナジエン

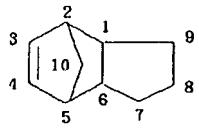
【化11】

(4)

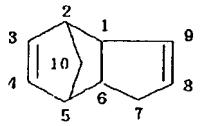
特開平5-337164



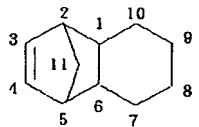
トリシクロ[4, 3, 0, 1^{2,5}] - 3 - デセン、
【化12】



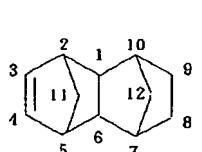
トリシクロ[4, 3, 0, 1^{2,5}] - 3, 8 - デセテン
(3, 8ジヒドロジシクロペントジエンとも称す
る)、
【化13】



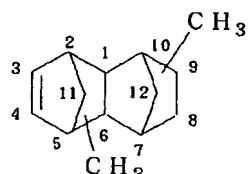
トリシクロ[4, 4, 0, 1^{2,5}] - 3 - ウンデセン、
【化14】



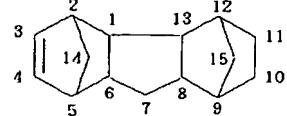
テトラシクロ[4, 4, 0, 1^{2,5}, 1^{7,10}] - 3 - ド
デセン、
【化15】



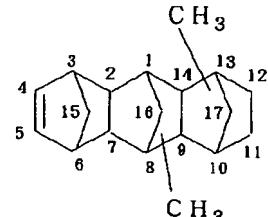
ジメチル - テトラシクロ[4, 4, 0, 1^{2,5},
1^{7,10}] - 3 - ドデセン、
【化16】



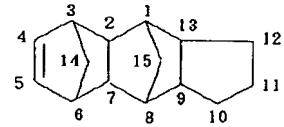
6
*ペントシクロ[7, 4, 0, 1^{2,5}, 0, 0^{9,13}, 1
9,12] - 3 - ペンタデセン、
【化17】



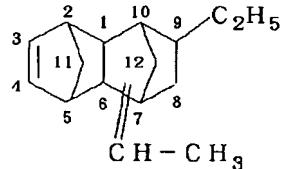
10 ジメチル - ヘキサシクロ[6, 6, 1, 1^{3,6}, 1
10,13, 0^{2,7}, 0^{9,14}] - 4 - ヘプタデセン、
【化18】



20 ペントシクロ[6, 5, 1, 1^{3,6}, 0^{2,7}, 0^{9,13}] - 4 - ペンタデセン、
【化19】

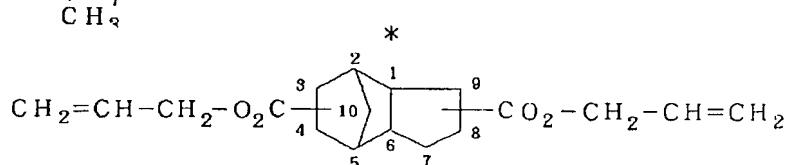


エチリデン - エチル - テトラシクロ[4, 4, 0, 1
2,5, 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、
【化20】

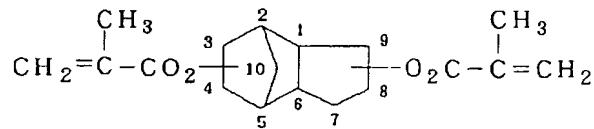


ビス(アリルオキシカルボキシ) トリシクロ[4, 3,
0, 1^{2,5}] - デカン、
【化21】

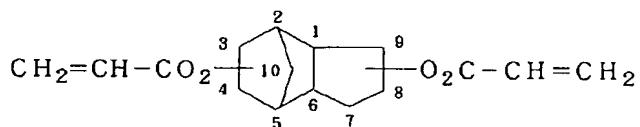
40



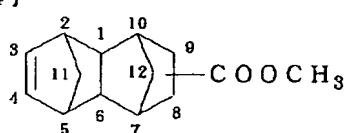
ビス(メタクリルオキシ)トリシクロ[4,3,0,1]デカン、
* 【化22】



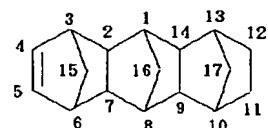
ビス(アクリルオキシ)トリシクロ[4,3,0,1]デカン
* 【化23】



メチルオキシカルボニルテトラシクロ[4,4,0,1]デセン、
【化24】



ヘキサシクロ[6,6,1,1^{3,6},1^{10,13},0^{7,14}]デセン、
【化25】



【0009】本発明の環状樹脂においては、上記した環状オレフィン系化合物及び架橋多環式炭化水素系化合物から選ばれる1種以上を重合体成分とするが、これらの重合体成分と共に重合可能な低級オレフィン類、芳香族類又は低級オレフィン類もしくは芳香族のビニルモノマーを共重合体成分として含有することができる。このような他の重合体成分の具体例としては、例えばエチレン、プロピレン、イソブレン、ブタジエン、メチルベンゼン、ノルボルネン、ブテン、ビニルトルエン等を挙げることができる。このような他の共重合体成分は2種以上併用してもよい。

【0010】本発明の環状樹脂を重合するには、公知技術によればよく、例えば特公昭47-11818、同58-43412、同61-1442、同62-19761、特開昭50-75700、同55-129434、同58-127728、同60-168708、同61-115916、同61-271308、同63-22118、同63-22118、同63-243103、特開平2-180976各号公報等に記載の公知技術を挙げることができる。

【0011】より具体的には大別して下記の3つの方法を利用できる。

(1) シクロペントジエン類と対応するオレフィン類又は環式オレフィン類とを付加環化反応(ディールスアルダー反応)することにより、架橋環式炭化水素モノマーを得、該モノマーを溶媒中でアルミニウム、タングステン、バナジウム、硼素系化合物を触媒にして重合して、樹脂状物とし、該樹脂を精製して架橋環式炭化水素樹脂を得る方法。

(2) 本発明の環状樹脂の重合体成分とするモノマー、例えば低級アルキルシクロアルケン化合物、シクロアルカジエン系化合物、架橋多環式アルカジエン化合物、架橋多環式アルケン化合物等を、溶媒中で、触媒としてバナジウム、アルミニウム、タングステン、ホウ素化合物などを使用して重合反応を行い、高分子量樹脂状物とする。次に、該樹脂状物をニッケル、白金触媒等で水素添加して本発明の環状樹脂とする方法。

(3) 架橋多環式化合物のアクリロイル誘導体を光及び/又は有機過酸化物で重合して架橋環式樹脂を得、精製して本発明の環状樹脂にする方法。

以上の三種の重合反応においては、更にオレフィン系化合物、芳香族化合物等のモノマーを添加して共重合体とすることもできる。前記したいずれの重合方法によるとも、本発明の環状樹脂体中に、重合成分としたモノマー、低分子量オリゴマー、金属触媒等が存在すること40は、臭気の発生及び衛生的性質の低下の点で好ましくない。

【0012】更に、該環状樹脂体は臭素価(JIS K 2543)20以下であることが、好ましい。環状樹脂体が臭素価20を越えると、成形した栓体製品に着色、変色が起こる。この着色、変色に対する一つの対策として、老化防止剤を添加する。本発明の環状樹脂体に添加する老化防止剤としては、例えば2-6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール(BHT)、オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェニル)プロピオネット(商品名:イルガノック

ス1076、チバガイギー社製)、テトラキス[メチレン(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン(商品名:イルガノックス1010、チバガイギー社製)、トコフェノール、4,4'-チオビス(6-*t*-ブチル-3-メチルフェノール)(商品名:アンテージRC、川口化学製)、ビス(2,2,6,6,-テトラメチルビペリジル)セバケート(商品名:サノールLS-770、三共(株)製)、1,3,8-トリアザ-7,7,9,9-テトラメチル-*n*-オクチルースピロ[4,5]デカン-2,4-ジオン(商品名:サノールLS-772、三共(株)製)、ジステアリル-チオジプロピオネート(商品名:アンチゲンTPS、住友化学(株)製)、ベンタエリスリトールテトラキス(β-ラウリルチオプロピオネート)(商品名:スマライザーTPD住友化学(株)製)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス*

〔特性の項目〕

比重	: 0.98~1.4	(ASTM D792)
引張強度	: 200~1000 kg/cm ²	(ASTM D638)
引張伸び	: 3~300%	(ASTM D638)
曲げ弾性率	: 1~50 × 10 ⁴ kg/cm ²	(ASTM D790)
軟化点	: 130°C以上	(ASTM D1525)
透明性	: 90~100%	(ASTM D1003)
吸水率	: 0.01~0.1%	(ASTM D570)
臭素価	: 0~20	(JIS K2543)

第12改正日本薬局方

4.8 輸液用ゴム栓試験法 : 適合

4.9 輸液用プラスチック容器試験法 : 適合

本発明の環状樹脂は上記のことく、軟化点、物理的性質(引張強度など)、強靭性が高く、酸やアルカリなどに對しても不活性であり、水分吸湿、酸素、空気に対し難透性で、耐寒性及び耐熱性を有する非結晶性で透明性を有する超高分子樹脂体である。

【0015】本発明に係る環状樹脂又は環状樹脂組成物は、さらにオレフィン系樹脂の一種以上と混合した組成物としてもよい。該オレフィン系樹脂としては、例えば各種ポリエチレン(P.Eと略す)、ポリプロピレン(P.Pと略す)、ナイロン(アモルファスナイロンを含む)、P.E.T、P.B.T、ポリメチルベンテン、エチレン-メタクリル酸共重合体、ポリブテンなどを挙げることができる。

【0016】本発明においては、上記環状樹脂又は環状樹脂組成物と合成ゴム類との混合物、アロイ化物、更に環状樹脂と合成ゴムの混合物を一部共架橋物として、所期の目的を達成できた。この理由としては、本発明に用いる環状樹脂体は、その軟化点が130°C以上(ASTM D1525法)を満足する耐熱性のある樹脂であること、合成ゴム類特に溶液重合した合成ゴム類といかようなる比率でも混合し、両者のアロイを形成したものが、極めて衛生的なゴム弹性体となる点が挙げら

* (3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン(商品名:アイオノックス330、ICI社製)、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト(商品名:イルガノックス168、チバガイギー社製)等を挙げることができる。これらの老化防止剤の添加量は環状樹脂100重量部に対し、0.005~1重量%であり、一種以上を併用することができる。

【0013】本発明の環状樹脂体中の環状オレフィンモノマー及び/又は架橋多環式炭化水素化合物モノマーの含有量は30重量%以上が好ましい。また、該環状樹脂体の分子量は5000~1000000000であり、低分子量樹脂体は高粘稠体であるが、高分子樹脂になると粉末樹脂になる。

【0014】本発明の環状樹脂の特性は以下のとおりである。

〔特性の項目〕

比重	: 0.98~1.4	(ASTM D792)
引張強度	: 200~1000 kg/cm ²	(ASTM D638)
引張伸び	: 3~300%	(ASTM D638)
曲げ弾性率	: 1~50 × 10 ⁴ kg/cm ²	(ASTM D790)
軟化点	: 130°C以上	(ASTM D1525)
透明性	: 90~100%	(ASTM D1003)
吸水率	: 0.01~0.1%	(ASTM D570)
臭素価	: 0~20	(JIS K2543)

れる。また、極めて高度な耐熱性、耐弹性体、耐圧縮歪性などを要求される栓体とする場合には、環状樹脂体と合成ゴムに更に架橋剤を加えれば、容易に架橋し、その架橋物性は衛生的で、物理特性、化学特性に優れ、栓体に最適なものとなる点も挙げられる。

【0017】前記のように本発明に係る環状樹脂又は環状樹脂組成物は、合成ゴム類と混合すること、特に両混合物をアロイ化するか、架橋剤にて一部架橋することが、医薬品栓体として好ましい特性を向上できる。医薬品の品質保証期間は一般に3年~5年と長く、不安定な変質し易い薬を製剤し、長期保存するためには、製剤時から適正な条件に保持できることが要求される。このような要求を満足できる製剤法として、図2、図3に示すようなゴム栓の使用が挙げられる。このゴム栓8は容器9の口部10に完全に嵌合し、酸素、空気、水分の吸湿・透湿のない栓体が望ましく、本発明の環状樹脂と合成ゴム類との混合物、アロイ体がこれに適し、更に好ましいものは部分架橋体である。

【0018】本発明に用いる合成ゴム類としては、例えばIR(液状イソブレンゴムを含む)、BR(液状1,2-ポリブタジエンを含む)、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー共重合体、ブタジエン-イソブレン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体又はその水素添加物、スチレン-ブタジエン共重合

体、IIR、BIIIR、CIIR、イソブレン-イソブチレン-ジビニルベンゼン共重合体(IIRDと略す)などが挙げられる。これらの合成ゴム類は一種以上を組み合わせてもよい。

【0019】本発明の栓体材料における各構成成分の存在割合は、合成ゴム類100重量部に対して環状樹脂体が3~50重量部であることが好ましい。3重量部以下では本発明の特長とする衛生性が低下し、50重量部以上配合するとゴム弾性がなくなり、汎用のゴム加工機械での栓体製造能率が若干低下し、コスト高となってしまう。

【0020】本発明の環状樹脂体と合成ゴム類からなる混合物又はアロイを架橋剤により部分架橋する場合の架橋剤としては、例えば1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロペルオキシド、2, 5-ジメチル-ヘキサン-2, 5-ジヒドロペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、1, 1-ジ(t-ブチルペルオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、1, 3-ジ(t-ブチルペルオキシソブロビル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジベンゾイルペルオキシヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ペルオキシベンゾイル)ヘキシン-3、n-ブチル-4, 4-ビス(t-ブチルペルオキシ)バレートなどを合成ゴム類100重量部に対し、0~3重量部添加して架橋することが好ましい。架橋助剤としては、例えば1, 2-ポリブタジエン、トリメチロールエタントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、亜鉛華、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、トリメチロールプロパン-N, N'-m-フェニレンジマレイミド等を合成ゴム類100重量部に対し、0~10重量部用いる。このようなオレフィン系樹脂又は合成ゴム類と環状樹脂からなる組成物の場合は、構成成分の組合せを多様に変化させることにより、各々の特徴を有する医薬品用栓体が得られる。但し、全組成物中において本発明の環状樹脂を30重量%以上することが好ましい。

【0021】その他、本発明の材料を調製するために、環状樹脂と合成ゴム類との混合又は製品への成形操作を容易にするために、加工助剤を添加することができる。加工助剤としては、例えばシリコン油、脂肪酸、脂肪酸エステル類などを挙げることができる。本発明に係る医薬品用栓体は以上に説明した環状樹脂、合成ゴム類、さらには架橋剤などからなる材料をそのまま成形して栓体としたものでもよいし、またこれらに更に本発明の環状樹脂フィルムを積層したものであってもよい。

【0022】本発明の環状樹脂、環状樹脂組成物又は上記したような積層する樹脂に、紫外線吸収剤、紫外線遮光剤等を配合することができる。紫外線吸収剤、遮光剤

としては、例えばp-t-ブチルフェニルサリシレート、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-t-ブチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、ビス(2, 2, 6, 6-ジメチル-4-ビペリジン)セバケト(サノールLS770, チバガイギー社製)、ポリマータイプのヒンダートアミン(サノールLS944, チバガイギー社製)、微粒子酸化チタン又は亜鉛華などが挙げられ、これらの1種以上を合計量で0~2重量%配合することが好ましい。

【0023】本発明において、環状樹脂、合成ゴム類、老化防止剤などの混合又はポリマーアロイ化手段としては、公知のミキシングロール、インデンシングミキサー、例えばバンパリーミキサー、ニーダー、一軸又は二軸押出し機などを用いるが、非開放型のものが好ましい。特に本発明に係る環状樹脂は軟化点が高いので非開放型ミキサーにより100°C~300°Cで窒素雰囲気下に混合することが好ましい。その後のゴム栓の加工成形方法は汎用ゴム類と同様な工程、操作で行われる。また成形したゴム栓に更に樹脂フィルムを積層する手段も公知技術によることができる。

【0024】

【実施例】以下に本発明に係る環状樹脂の合成方法、該樹脂又は樹脂組成物を用いた本発明の医薬品用栓体の製造を具体的に説明するが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

環状樹脂の合成例1 (DCP樹脂重合体)

10リットルの攪拌機付き反応器に精製、脱水したトルエン3.6リットル、精製したトリシクロ[4, 3, 0, 1^{2,3}]3, 8-デセン(DCPと略す)1.2kgを入れ、窒素雰囲気下にトリエチルアルミニウム72g、トリエチルアミン236g及び四塩化チタン62gを温度5°C以下で加え、25°Cに昇温して24時間攪拌、重合を行なう。その後、メタノール500mlにて反応を停止し、メタノールにて樹脂を析出し、アセトン-イソブロビアルコール(1:1)にて洗浄し、真空低温乾燥した。重合体800gを得た。次に5リットルの攪拌機付きオートクレーブの反応器に上記で得られた重合体を10重量%シクロヘキサン溶液として入れ、バラジウムカーボン25gを水素雰囲気下に加え、水素置換を行い、温度120°Cに昇温し、水素圧70気圧にて水素を補充して12時間水素添加を行なう。水素添加後、触媒を遠心分離し、多量のアセトン-イソブロビアルコール(1:1)混合溶媒にて沈殿させる。得られた樹脂体を100重量部としてBHT0.4重量部及びアンチゲンTPS0.1重量部を加え、

精製した樹脂体 (a) 560 gを得た。この樹脂体 (a) は軟化点 153 °C以上、臭素値 0.2 であった。
【0025】環状樹脂の合成例2 (DCPとエチレンとの共重合体)

10リットルの攪拌機付反応器に滴下ロートを付け、精製、脱水したトルエン 5リットルを入れ、次に精製、脱水したDCP 350 gを入れ、温度 3 °C以下に保ち、触媒としてエチレンアルミニウムセスキクロリド 10.5 g、ジクロロエトキシオキソバナジウム 110 g を、乾燥したエチレンガスと窒素ガス 1:2 の混合ガスを通じながら滴下し、滴下終了後温度を 20 °Cに上げ、攪拌下に上記混合ガスを 2 時間通じて重合を行なう。次にメタノール 30 ml で共重合を停止し、メタノール中にて共重合体を析出し、アセトンで洗浄し、真空低温乾燥を行なう。共重合体 312 gを得た。次に 5 リットルの攪拌機付オートクレーブに上記で得た共重合体を 10 重量% シクロヘキサン溶液として加え、パラジウムカーボン 25 g を入れ、反応器内を水素ガス置換後、攪拌しつつ 120 °Cに昇温した。同温度で水素圧 70 気圧に昇圧し、同圧にて水素ガスを補充しながら 10 時間水素添加を行なう。次に遠心分離で触媒を除去し、多量のアセトニン-イソプロピルアルコール (1:1) 混合溶媒にて沈殿させ、濾過して樹脂体を得る。該樹脂体 100 重量部に対し BHT 0.6 重量部を加え、真空乾燥し、樹脂体 (b) 300 gを得た。該樹脂体 (b) の軟化温度 146 °C以上、臭素値 0.1 であった。

【0026】環状樹脂の合成例3 (架橋多環式炭化水素と单環オレフィンとの共重合体)

10リットルの攪拌機付き三口反応容器に、精製、脱水したトルエン 4.5リットルと精製したヘキサンシクロ [6, 6, 1, 1^{3,6}, 1^{10,13}, 0^{2,7}, 0^{9,14}] -4 -ヘプタデセンとシクロヘキサンの混合 (1:1) モノマー 300 g に、エチルアルミニウムセスキクロリド 90 g、ジクロロエトキシオキソバナジウム 15 g を窒素雰囲気下に温度 5 °C以下に滴下し、温度 10 °C に昇温して 24 時間攪拌、共重合反応を行なう。次にメタノール 150 ml にて重合を停止し、更にメタノールにて共重合体を析出し、洗浄、濾別する。得られた共重合体 100 重量部にイルガノックス 1076 (商品名) 0.3 重量部を添加、均一に混合、真空乾燥し、共重合樹脂体 (c) 160 gを得た。該樹脂 (c) の軟化点 136~156 °C、臭素値 6.3 であった。

【0027】環状樹脂の合成例4

10リットルの攪拌機付反応器に精製、脱水したシクロヘキサン 5リットルと精製、脱水したジメチル-テトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2,5}, 1^{7,10}] -3 -ドデセン 300 g を仕込み、次にジクロロエトキシオキソバナジウム 20 g、エチルアルミニウムセスキクロライド 110 g を窒素雰囲気下に温度 5 °C以下にて滴下し、窒素ガス:水素ガス = 150:1 の混合ガスを温度 1

0 °Cにて 15 時間通じて重合反応を行なう。次にイソブロピルアルコールを 1 リットル添加して重合を停止し、更にイソブロピルアルコールにて重合体を析出し、洗浄する。この重合体 100 重量部に、アイオノックス (商品名) 0.2 重量部とイルガノックス 168 (商品名) 0.1 重量部を添加し、真空乾燥を行なう。得られた樹脂の軟化温度 137~143 °C、樹脂量 182 g であった。この樹脂を樹脂 (d) という。

【0028】環状樹脂の合成例5

10 5リットルの攪拌機付反応容器に、精製したビス (メタクリルオキシ) トリシクロ [4, 3, 0, 1^{2,5}] -デカン 500 g とシクロヘキサン 500 g を仕込み、窒素ガス雰囲気下に過酸化ベンゾイル 10 g を添加し、均一に混合し、徐々に昇温し、120 °Cにて 5 時間重合反応を行なう。溶媒を除去して粘稠樹脂体とし、t -ブチルバーオキシベンゾエート 20 g と 4, 4' -チオビス (6-t -ブチル-3-メチルフェノール) 3 g とを添加し均一に混合し、金型温度 170 °Cにて 10 分間加熱して樹脂状とした後に粉末とする。温水にて充分洗浄する。得られた樹脂 (e) の軟化点は 148 °C 以上、臭素値 4.5 であった。

【0029】環状樹脂の合成例6 (架橋多環式炭化水素化合物樹脂体)

メチルオキシカルボニルテトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2,5}, 1^{7,10}] -3 -ドデセン 250 g と 1, 2 -ジクロロエタン 1000 ml、1 -ヘキセン 1.9 g に、触媒として六塩化タンクステンの濃度 0.05 mol /リットルのクロロベンゼン溶液 46 ml、パラアルデヒドの濃度 0.1 mol /リットルの 1, 2 -ジクロロエタン溶液 35 ml、トリイソブチルアルミニウムの濃度 0.5 mol /リットルのトルエン溶液 19 ml を、窒素ガス雰囲気下に攪拌機付反応器 3 リットルに加えて、60 °Cで 10 時間重合反応を行なう。重合反応をメタノール 50 ml で停止し、更にメタノールで重合体を析出し、アセトニン-メタノール (1:1) にて洗浄した後に、真空乾燥を行なう。次にテトラヒドロフラン 4500 ml に重合体を溶解し、パラジウム 5 重量% のパラジウム-アルミナ触媒 23 g を加え、水素ガス圧力 100 kg /cm² で温度 170 °Cで水素添加しつつ 5 時間水素添加反応を行う。以下、環状樹脂の後処理は合成例 1 と同様にして重合樹脂を得る。該樹脂 100 重量部に BHT 0.5 重量部を添加し樹脂 (f) とする。樹脂 (f) の軟化点 147 °C以上、臭素値 0.1 であった。

【0030】環状樹脂の合成例7

10 リットルの攪拌機付反応容器に、精製、脱水したトルエン 5 リットルを仕込み、窒素ガス雰囲気下に精製したテトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2,5}, 1^{7,10}] -3 -ドデセン 152 g、メチルシクロヘキセン 19 g を入れ、次にエチルアルミニウムセスキクロリド 18

g、バナジウムオキシトリクロリド 11 g を温度5°C以下で混合する。次にエチレン：窒素ガス=1:2 混合ガスを乾燥してガス吹込管から流しつつ昇温して10°Cにし、同混合ガスの15リットルを1時間流して重合反応を行なう。次にメタノール50mlを加えて反応を停止し、更に多量のメタノールで樹脂を析出し、アセトニーアソプロビルアルコール(1:1)混合溶媒で洗浄して、樹脂体100重量部にイルガノックス1070(商品名)0.3重量部を加え真空乾燥を行なう。得られた樹脂(g)は軟化点152°C以上、臭素価0.5であった。

【0031】実施例1～5及び比較例1, 2

合成ゴム類としてBR(JSR BR01 (商品名)、日本合成ゴム製、ML_{1,4} 100°C 44) 100重

量部に対し、以上で得た本発明の環状樹脂(c)～(g)各30重量部をラボプラスミル(東洋精機製作所製)で温度130～180°Cで均一に混合し、押出機にて図1に示す形状の滑栓3を金型内に射出し、冷却して、注射器用の弾性ある滑栓を成形した。該成形した滑栓について、厚生省告示第422号、第42号に記載されるディスポーザブル注射筒基準に示される試験法に準拠して試験を行なった(実施例1～5)。また、表1に示す市販品樹脂を用いて実施例1～5と同様に成形して滑栓を得て、これについても同様に試験した(比較例1, 2)。その結果を表1に示す。

【0032】

【表1】

樹脂の種類	実施例					比較例	2	厚生省の規格値
	1	2	3	4	5			
外観	c	d	e	f	g	①	②	
PH	0.5	0.4	0.5	0.6	0.3	2.1	2.3	2.0以下
KMnO ₄ 還元性物質	0.6	0.7	0.8	0.4	0.7	3.2	1.1	2.0ml以下
蒸発残留物	0.3	0.4	0.3	0.4	0.5	2.6	1.5	1.0mg以下
トリプロトロクロロエタン溶出物	3.2	2.8	3.5	3.0	2.9	5.3	4.8	8mg

①: Quinton A100 (商品名)、日本ゼオン株製、軟化点 100°C (JIS K2207)、臭素価 35
 ②: 水添脂族系炭化水素樹脂 #5320、トーネックス株製品、軟化点 125°C、臭素価 3

【0033】表1に示すように、実施例1～5の本発明品は注射器の滑栓として規格値に適合している。一方、比較例1、2の市販樹脂を用いた滑栓では衛生性が劣る。

【0034】実施例6～12

合成ゴム類 (IIR, IIRD又はEPDM) 100重量部に対して、前記合成例で得た本発明に係る環状樹脂 (a), (b) の量 (重量部)、架橋剤、架橋助剤及び

架橋条件を表2に示すように変化させてゴム栓材料を調製した。これらの材料を用いて実施例1と同様の手段で図2、図3に示すゴム栓を成形した (実施例6～10)。また、成形したゴム栓に後記する積層方法により更に環状樹脂フィルムを積層した栓体 (実施例11, 12) も製造した。

【0035】環状樹脂フィルムを積層したゴム栓の成形方法は、本発明者らが特開昭62-176450、特開

昭61-272134、特開昭63-296756各号公報に提案した方法に準拠した。即ち、ゴム栓の脚部11に相当する環状の窪みを有する下金型表面上に本発明の環状樹脂を厚さ0.3~0.5mmのフィルムとしたものを置き、その上に表2の配合ゴム生地シートを置き、ゴム栓の空間15に相当する凸部を有する上金型を置き、上下両金型で配合ゴムを加熱、加圧してゴム栓脚部に樹脂フィルム18を積層したゴム栓脚部11を成形する。次に前記ゴム栓脚部11より深い脚形を有する金属内に積層したゴム栓脚を入れ、その下金型表面上に、

* 前記配合ゴム生地シート、更に前記環状樹脂フィルムを置き、上金型にはゴム栓の頭部12に相当する窪みを有する上金型を置き、上、下、両金型で配合生地シートを加熱、加圧することによって、図3に示す凍結乾燥製剤用ゴム栓を得る。該ゴム栓を一つずつ切り取り、洗浄後、バイアル容器9に薬液を入れて、容器口10にゴム栓を打栓し、アルミニウムキャップ14を巻き締めた状態を図3に示す。

〔0036〕

【表2】

例施実

21

【0037】表2における(1)～(10)は以下を意味する。

- (1) EXXON Butyl 365 : Esso chemical Ltd 批品、不飽和度 20モル%、ML_{1,0} 41～49
- (2) polysar Butyl XL20 : polysar Elastomer社製
- (3) JSR EP35 : 日本合成ゴム製、プロピレン含量43モル%、ML_{1,0} 83
- (4) 1, 1-ジ(t-ブチルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン : 日本油脂(株)製
- (5) 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン : 日本油脂(株)製
- (6) N, N'-m-フェニレンビスマレイミド : 川口化学(株)製
- (7) 1, 2-ポリブタジエン : 分子量約2000、日本曹達(株)製
- (8) ブロックコポリマー : 商品名 モディバーA 4200 (EGMA: PMMA)、日本油脂(株)製
- (9) 超高分子量ポリエチレン粉末 : 商品名 ハイゼックスマリオン240M、三井石油化学(株)製
- (10) γ -メルカブトトリメトキシシラン : 日本ユニカ扱い品

【0038】以上のように成形した各ゴム栓について、第12改正日本薬局方の「48. 輸液用ゴム栓試験法」に準拠した衛生試験を行った。その他医薬的な知見からの特殊な衛生試験も行った。以上の結果を表3及び表4に示す。

【0039】特殊な衛生試験の詳細は下記の通りである。

微粒子数(ゴム栓より発生する粒子数の試験) : 硬質ガラス瓶中にゴム栓10個を入れ、無塵水300ml加えて、容器口をフィルムで包み、手にて2回転/秒程度にて20秒間振動する。その後1時間静置してから光遮蔽型自動微粒子計測器(HIAC社製)にて水中の微粒子の個数を測定する。なお、注射液中の5μm以上の微粒子の存在は血管を閉塞する等の問題を起こすので最重要項目となっている。

【0040】ゴム破片の剥離(Fragmentation) : 瓶(10ml容量)に水5mlを入れ、ゴム栓を打栓し、次にアルミキャップ14を巻き締める。試験針22G(0.70×32mm)を付けた注射筒に2mlの水を入れ、これをゴム栓の針入部13に20回

10

貫通させる。20回目の貫通時に注射筒内の水を瓶内に注入した後注射針を引き抜く。瓶内を振動したのち、ゴム栓を取り除き、内容液をろ過し、濾紙上のゴム片個数を数える。本試験法は、BSの方法を改良したもので、BS規格はゴム片3個以下であるが、現在当該業界では2個以内が要望されている。

20

【0041】ヘッドスペース中のガス成分試験 : 瓶中に2重量%食塩水溶液8mlを入れ、ゴム栓を打栓し、更にアルミキャップ14を巻き締める。このガラス瓶を耐圧容器にて温度121±1°Cにて60分間蒸気加熱した後、約10時間放置する。次にガス用シリジにて瓶内のヘッドスペース16のガス5mlを採取し、これをガスクロマトグラフ法にて測定する。カラム: 10% OV-101 (180～200メッシュWHP)、キャリヤガスHe 50ml/分、カラム温度100～200°C(4°C/分昇温)、ピークの有無、大小を見る。本試験は近年問題になっているゴム及び配合剤による極微量ガス発生を調べる試験である。

30

【0042】耐アルカリ溶液試験 : 耐アルカリ容器にゴム栓10個を入れ、ゴム栓重量の10倍量の炭酸ソーダ0.5重量%溶液を加えた後、該ゴム栓を打栓してアルミキャップ14を巻き締める。次に耐圧容器にて温度121°Cにて30分間蒸気加熱する。室温まで放置、冷却後ゴム栓を除き、試験液を石英セルにて波長430nmと650nmの可視部の透過率を測定する。95%以上を合格とする。本試験は、ゴムと薬液との関係を試験する基本的な試験で透過率の低いゴム製品は採用不適である。

40

【0043】吸水試験 : 加硫成形したゴム製品を温度105°C常圧で3時間乾燥する。次に乾燥剤入りのデシケーター中に約1時間放置後その重量(A)を精秤する。次に該ゴム栓の10倍量の精製水中に浸し、そのまま耐圧容器内で温度121±1°C、30分間蒸気加熱する。冷却後、ゴム栓のみをデシケーター中に30分間放置して表面の水を取り、その時の重量(B)を精秤し、(B)-(A)×100/(A) (%)を求め、重量の増加が2重量%以下を合格とする。

50

【0044】滑性試験 : ゴム栓をフッ素樹脂板の上に置き、該板の一端を固定し、他の一端を一定の速度で上昇する時にゴム栓は移動する。この移動始めの角度を測定する。

【0045】

【表3】

実施例							第12改正日本薬局方規格値
Cd (ppm)	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	—
Pb (ppm)	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	—
性状	99.3	99.5	99.3	99.5	99.3	99.8	430, 650mm 99.0%以上
泡立ち	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	3分間以内
pH	0.6	0.5	0.5	0.6	0.5	0.3	差1.0以下
Zn	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	—
MnO ₄ 還元性物質	0.4	0.5	0.7	0.8	0.7	0.3	2.0ml以下
蒸発残物	0.6	0.7	0.5	0.6	0.5	0.2	2.0mg以下
紫外吸収スペクトル	0.06	0.05	0.05	0.06	0.05	0.02	0.20以下
急性毒性試験	異常なし						
発熱性物質試験	適合	適合	適合	適合	適合	適合	適合する
溶血性試験	なし						

【0046】

【表4】

実施例							規格価
	6	7	8	9	10	11	12
特 微 粒 子 数 (5 μm 以上)	2	1	1	0	1	0	0
ゴム破片剝離	0	0	0	0	0	0	0
ヘッドベースの ガス試験	小	中	小	小	小	小	小
耐アルカリ性試験	99.2	99.1	99.3	98.1	99.0	99.7	99.8
吸水試験	0.08	0.09	0.05	0.05	0.07	0.01	0.02
滑性試験	37	38	39	37	38	35	36

【0047】表3に示した如く、合成ゴム I I R, I I R D, E P D M に環状樹脂を配合し更に架橋したゴム栓（実施例6～9）、E P D M に環状樹脂を配合したゴム栓（実施例10）、更に架橋したゴムと樹脂からなるゴム栓に環状樹脂フィルムを積層した凍結乾燥用ゴム栓（実施例11, 12）は、いずれも第12改正日本薬局方の規格価に合格適合した。また、表4に示した如く、医薬的見地に基づく特種な衛生試験に関しては本発明品は適しており、衛生性に優れていることが明らかにわかる。

る。

【0048】実施例13, 14

合成ゴムBR【NIPOL BR1220（商品名）、cis96～98%、日本ゼオン（株）製】30重量部と、IR（NIPOL IR2200（商品名）、cis98%、ML_{1,4} 100-82、日本ゼオン（株）製】70重量部に、合成例1で得た本発明に係る環状樹脂（a）を25重量部または35重量部配合（実施例13、実施例14）し、更に架橋剤として2, 5-ジメ

10 チル-2, 5-ジ（t-ブチルペルオキシ）ヘキサン0.7重量部をロールにて配合した。成形は、図4に示すゴム栓の形状を有する金型を使用し、金型表面上に環状樹脂（a）のフィルムを置き、その上に前記の配合ゴム生地をシートにして置き、更に上金型を使用して、上、下、両金型を加熱、加圧（温度170°C×10分間）して積層したゴム栓を成形する。次に本発明の環状樹脂フィルムでブロー成形した薬液入れプラスチック容器22に固定ブチル24と内栓21、ブルリング23について外栓の中間にゴム栓8を置き、超音波振動にて加熱、加圧して溶着し、プラスチック製容器の栓体が完成する。栓体の製造方法の異なる詳細は本発明者らの提案した特開平2-1275、同3-205141各号公報に記載の方法による。得られたプラスチック容器の栓体は、口栓の製造が容易で、薬液の汚染がなく、極めて長期間その密封性が保たれ、薬液の品質保証が高い。

【0049】

【発明の効果】合成ゴム類に本発明に係る環状樹脂を混合するか、ポリマーAロイとした材料、または環状樹脂と合成ゴムを架橋剤により架橋したゴム栓は、衛生性が

30 高く、酸、アルカリ、薬液に不活性で、第12改正日本薬局方の試験法の規格に合格できる弾性ゴム栓体となる。従って、本発明の栓体は、医薬品用、医療用器具のゴム栓として非常に優れており、好適である。また、環状樹脂と合成ゴム類との混合物またはポリマーAロイはその調製加工が容易で、通常のゴム加工機械を用いて衛生上高度な容器体を製造できる点でも有利である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施態様である滑栓を注射器に付けて状態を示す概略断面図。

40 【図2】本発明の他の実施態様である凍結乾燥製剤ゴム栓をバイアル瓶に打栓しアルミキャップを巻き締めた状態を示す概略断面図。

【図3】本発明の更に他の実施態様である環状樹脂フィルムを更に積層した凍結乾燥製剤用ゴム栓を示す概略断面図。

【図4】本発明の更に他の実施態様である輸液用プラスチック容器の栓体を示す概略断面図。

【符合の説明】

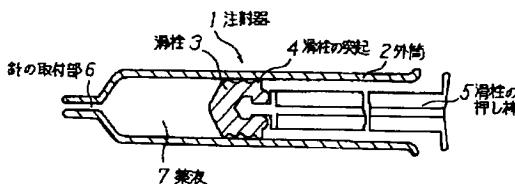
1 注射器

50 2 外筒

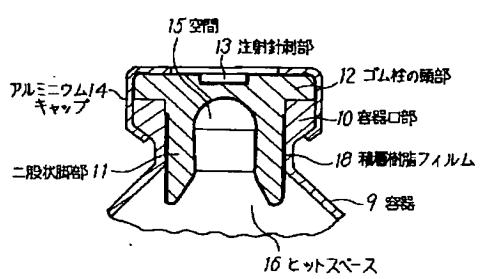
- 3 滑栓
- 4 環状の突起
- 5 滑栓の押し棒
- 6 針の取付部
- 7 薬液
- 8 ゴム栓
- 9 容器
- 10 容器口部
- 11 二股状脚部
- 12 ゴム栓の頭部
- 13 注射針刺し部

- * 14 アルミニウムキャップ
- 15 空間
- 16 容器内ヒットスペース
- 17 環状係合部
- 18 積層樹脂フィルム
- 19 突起
- 20 外栓
- 21 内栓
- 22 プラスチック容器
- 10 23 裂収部材(ブルーリング)
- * 24 固定部

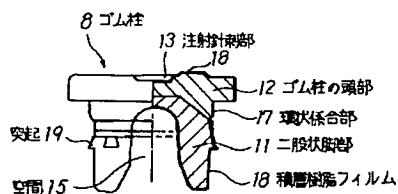
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

